



Acta Scientiarum. Technology

ISSN: 1806-2563

eduem@uem.br

Universidade Estadual de Maringá
Brasil

de Lima Souza, Josiane; Martin, Neiva; Ruella de Oliveira, Silvana; Lindino, Cleber Antonio
Preparação de eletrodos de hidroxiapatita por diferentes metodologias de síntese e sua aplicação na
determinação de fosfato em fertilizantes líquidos

Acta Scientiarum. Technology, vol. 30, núm. 2, 2008, pp. 231-236
Universidade Estadual de Maringá
Maringá, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=303226522015>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Preparação de eletrodos de hidroxiapatita por diferentes metodologias de síntese e sua aplicação na determinação de fosfito em fertilizantes líquidos

Josiane de Lima Souza, Neiva Martin, Silvana Ruella de Oliveira e Cleber Antonio Lindino*

Departamento de Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua da Faculdade, 2552, 85902-000, Toledo, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: lindino@unioeste.br

RESUMO. A determinação de fosfito em fertilizantes líquidos é muito importante para o controle de qualidade destes produtos. Métodos clássicos de análise incluem principalmente metodologias gravimétricas ou espectrofotométricas que geram resíduos químicos tóxicos. Este trabalho descreve a construção de um eletrodo potenciométrico alternativo baseado em hidroxiapatita na determinação do fosfito. Uma resposta eletroquímica linear foi obtida para a concentração de fosfito entre os valores de 1×10^{-5} a 1×10^{-1} mol L $^{-1}$. Os resultados obtidos pelo método proposto estão de acordo com aqueles obtidos pelo método gravimétrico ao nível de confiança de 95% para a determinação direta em fertilizantes líquidos.

Palavras-chave: hidroxiapatita, eletrodo, fosfito.

ABSTRACT. Different synthesis methods for hydroxyapatite-based electrodes and their application in phosphite determination in fertilizing products.

Phosphite determination in fertilizing products is very important for the quality control of these products. Classical methods of analysis include gravimetric or spectrophotometric methodologies, which create toxic chemical residues. This paper describes an alternative hydroxyapatite-based electrode for phosphite determination. A linear electrochemical response was obtained from a phosphite concentration of 1×10^{-5} to 1×10^{-1} mol L $^{-1}$. The results obtained by proposed method are in accordance with those obtained by the gravimetric method at a 95% confidence level for direct determination in liquid fertilizing products.

Key words: hydroxyapatite, electrode, phosphite.

Introdução

Uma alternativa para aumentar a produtividade em atividades agrícolas, a custos menores, é a utilização de fertilizantes à base de fosfato que, além de migrar mais facilmente no solo (evitando o fenômeno de fixação), possuem efeito fungicida (Malavolta, 1980). Diversas empresas manufaturaram estes fertilizantes, na forma líquida, e a determinação do teor de fosfato torna-se imprescindível para o controle de qualidade deste produto e a garantia de sua eficácia.

Os métodos mais utilizados para a determinação de fosfato em fertilizantes incluem a espectrofotometria pelo método do vanadato ou azul de molibdênio ou a gravimetria por precipitação de fosfato de amônio e magnésio hexahidratado, convertidos a pirofosfato de magnésio pela ação do calor em mufla ou pela formação de $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$ (Jeffery *et al.*, 1992). Contudo, no método

espectrofotométrico, é necessária, inicialmente, a conversão de fosfato em fosfato para posterior determinação. No método gravimétrico, os problemas são maiores. Além da necessidade da conversão de fosfato em fosfato, há a geração de um resíduo químico de mercúrio ambientalmente danoso. Em ambos os métodos, são necessárias várias etapas, exigindo longo tempo de análise, com um consumo relativamente alto de reagentes. Métodos alternativos de baixo custo, com menor geração de resíduos têm sido encontrados na literatura. Entre eles, destacam-se a determinação potenciométrica com um sistema por injeção em fluxo com preparação da amostra on-line e a determinação voltamétrica em eletrodo de platina modificado com filme de paládio (Gomes Neto *et al.*, 2000; Ito *et al.*, 2002).

A hidroxiapatita (HAP) pertence ao grupo de minerais denominados apatitas com a fórmula geral $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. As hidroxiapatitas têm estrutura

hexagonal e célula unitária com seis grupos PO_4^{3-} e dois grupos OH^- . A estabilidade da estrutura é dada pela rede de grupos PO_4 em arranjos com empacotamento muito fechado (Rigo, 1995). Esta estrutura, contudo, é muito suscetível a substituições iônicas (Freitas *et al.*, 2000). Com base nestes princípios, a hidroxiapatita foi utilizada como eletrodo potenciométrico aos íons fosfato (Petrucelli *et al.*, 1996) obtendo-se uma resposta linear na faixa de concentração entre 5×10^{-5} e 5×10^{-2} mol L⁻¹. Não houve interferência significativa de íons cloreto, nitrato, sulfato, perclorato, citrato e acetato, segundo os valores de coeficiente de seletividade potenciométrico calculados. A hidroxiapatita mostrou boa seletividade, estabilidade e tempo de resposta, com baixo custo, tornando-se um sensor bastante interessante. Este mesmo eletrodo foi utilizado (Kawachi *et al.*, 1998) para medir o potencial na interface entre materiais biocerâmicos e fluidos corpóreos simulados. Uma vez que o potencial de equilíbrio na interface da hidroxiapatita em soluções de fosfato é proporcional à concentração de íons fosfato, a possibilidade de haver também a formação de um potencial de interface com íons fosfato, pela sua similaridade química com o fosfato, possibilita que a hidroxiapatita possa atuar como um sensor a estes íons.

Este trabalho teve como objetivos preparar eletrodos baseados em hidroxiapatita por diferentes metodologias e avaliar a resposta potenciométrica, para verificar a possibilidade de sua utilização na determinação de fosfato em fertilizantes líquidos.

Material e métodos

Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados possuem grau analítico. A água utilizada foi purificada por destilação simples seguida do processo de osmose reversa (Adamo).

A solução estoque de HPO_3^{2-} 0,1 mol L⁻¹ foi preparada a partir do sal $\text{Na}_2(\text{HPO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e tamponadas em pH 4,75 com tampão ácido acéticoacetato de sódio, uma vez que na literatura (Petrucelli *et al.*, 1996) verificou-se que os íons acetato não provocam interferência nas medidas com estes sensores. Em valores de pH menores que 4,0 há um processo de desgaste da hidroxiapatita, por ação química do ácido e em valores de pH maior que 5,00 o equilíbrio dos íons fosfato na superfície do eletrodo pode ser prejudicado. Neste pH de trabalho, as espécies predominantes são os íons H_2PO_3^- . As demais soluções foram preparadas por diluição, a partir da solução estoque.

Equipamentos

Para a secagem do pó de hidroxiapatita, utilizou-se uma estufa Nova Ética com controle digital de temperatura. A sinterização foi realizada em uma mufla EDG, modelo 3P-S com controle de temperatura.

As medidas por espectrofotometria na região do infravermelho foram feitas em equipamento Bruker, modelo Equinox 55. As medidas de BET foram realizadas pelo método de intrusão por Hg em um equipamento ASAP 2000 V2 da Micromeritics Instrument Corporation.

As medidas potenciométricas foram realizadas em um potenciômetro digital Digimed D-20 com impedância de entrada de 10^{13} ohms e resolução de $\pm 1,0$ mV e um eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl saturado, com dupla junção, preparado no próprio laboratório.

As adições das soluções de fosfato à célula potenciométrica, para obtenção das curvas analíticas e análises das amostras, foram feitas com o auxílio de um pipetador automático de volume variável KACEL com precisão de $\pm 1 \mu\text{L}$.

Preparação do pó de hidroxiapatita

Neste trabalho, a hidroxiapatita em pó, foi obtida a partir de dois principais métodos de síntese:

Método A: precipitação convencional

Preparou-se uma suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na concentração de 0,2 mol L⁻¹ em 400 mL de água destilada a 60,0°C. Manteve-se o pH em torno de 8,0 com a adição de solução de amônia concentrada. Em seguida, adicionou-se lentamente por meio de um funil de adição 400 mL de solução de H_3PO_4 na concentração de 0,3 mol L⁻¹ com velocidade de cinco mL min.⁻¹. Ao término da adição, manteve-se a agitação constante por 24h à temperatura de 60,0°C, para a digestão do precipitado.

Método B: precipitação homogênea

Em um bêquer de 2,0 L, adicionaram-se 150 mL de solução de uréia na concentração de 0,1 mol L⁻¹, com pH, mantendo-se próximo da neutralidade ($\text{pH} \sim 6,7$) e foram adicionados, simultaneamente, por meio de dois funis de adição, 400 mL de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol L⁻¹ e 400 mL de solução de $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ 0,3 mol L⁻¹ a uma velocidade de 5 mL min.⁻¹. Manteve-se a agitação constante por 24h e a temperatura em 90,0°C para a digestão do precipitado.

Em ambos os métodos empregados, após o tempo de digestão, filtraram-se os precipitados de hidroxiapatita, sendo secos em estufa a 60,0°C por 24h e depois triturados em almofariz para se obter um pó fino.

Preparação dos bastões de hidroxipatita (ambos os métodos)

O pó de hidroxipatita foi misturado a agentes aglutinantes (álcool polivinílico a 0,2 % m/v ou xarope de glicose comercial) e moldados na forma de bastões, utilizando-se moldes plásticos cilíndricos com diâmetros de 3,0 mm. Após a retirada dos bastões destes moldes, estes foram levados à mufla a uma temperatura de 1.100°C, durante 3h, à razão de aquecimento de 10,0°C min.⁻¹, para a sinterização. Em temperaturas menores não há a sinterização completa e à temperaturas maiores há a possibilidade de haver degradação da hidroxipatita (Jarcho *et al.*, 1976).

Preparação dos eletrodos de hidroxipatita (ambos os métodos)

Os bastões sinterizados de hidroxipatita preparados por ambos os métodos foram inseridos em ponteiras de micropipetas, que foram envolvidos com fita de Teflon® branca. A outra extremidade da ponteira foi fechada com cola quente. O contato elétrico entre a hidroxipatita e o fio de cobre foi feito ao utilizar grafite tipo eletroquímico, suspenso em óleo mineral (Nujol). Os eletrodos possuem a dimensão de 3 cm de comprimento por 0,5 cm de diâmetro.

Os eletrodos foram condicionados em solução de fosfato de sódio na concentração de 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ por 48h previamente ao uso. Entre as medidas potenciométricas, os eletrodos permaneceram imersos nesta solução.

Determinação do coeficiente de seletividade

Os coeficientes de seletividade do eletrodo de hidroxipatita como sensor aos íons fosfato em relação aos interferentes Al³⁺, Pb²⁺ e H₂PO₄⁻ foram determinados pelo método do potencial equivalente (matched-potential) (Gadzekpo e Christian, 1984; Umezawa *et al.*, 1995).

Preparação das amostras

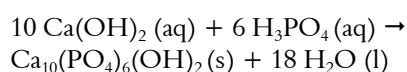
Amostras de fertilizantes líquidos foram obtidas do comércio local (Toledo, Estado do Paraná). Para a determinação de fosfato com os eletrodos de hidroxipatita, pesaram-se amostras com massa de 5 g que foram diluídas a 1 L com água purificada em balão volumétrico. Para a determinação de fosfato pelo método gravimétrico, pesaram-se amostras de 1 g (em balança com precisão de ± 0,0005 g) que foram diluídas a 1 L com água deionizada em balão volumétrico e seguiu-se o procedimento proposto na literatura (Jeffery *et al.*, 1992).

Resultados e discussão

Estudos na literatura (Osaka *et al.*, 1991; Abdel-Fattah e Selim, 1991; Rigo, 1995; Arends *et al.*, 1997; Freitas *et al.*, 2000; Rosa *et al.*, 2000) mostram que a composição e a microestrutura da hidroxipatita são fortemente dependentes das condições de síntese empregadas, o que determina as suas propriedades e a sua reatividade.

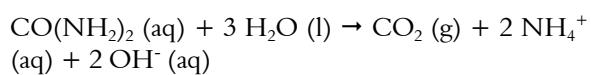
Estas condições de síntese podem afetar, significativamente, a resposta eletroquímica do eletrodo construído com hidroxipatita, uma vez que as suas características estruturais e químicas podem ser alteradas facilmente variando-se qualquer um dos parâmetros tais como: pH, temperatura, reagentes utilizados e pelas condições empregadas na sinterização. Além disso, a porosidade da hidroxipatita é outro fator importante, pois os íons podem difundir para o interior do eletrodo dependendo do tamanho e quantidade dos poros, gerando diferença de potencial maior ou menor do que o esperado e modificando a seletividade do sensor e o tempo de resposta. Por sua vez, a sinterização afeta as propriedades mecânicas da hidroxipatita, o que implica em menor ou maior robustez do eletrodo. Comparando-se diferentes métodos de obtenção de hidroxipatitas, verifica-se que o processo por via úmida é o mais homogêneo e o que resulta em pós com maior uniformidade (Brown e Constantz, 1994).

O método A é o mais utilizado pela sua facilidade de síntese, pelo baixo custo e pela pureza dos reagentes e é descrito pela reação a seguir, realizada na temperatura de 60,0°C e pH = 8,0:



A grande vantagem deste método é que não há subprodutos além da água, evitando-se assim, a presença de impurezas que possam contaminar o pó obtido. Dois fatores, contudo, podem causar limitações neste procedimento: a cristalinidade do pó cresce com o aumento da temperatura e a dependência pH/T também cresce (Brown e Constantz, 1994).

O método B, precipitação homogênea com uréia, consiste na geração *in situ* do agente precipitante (OH⁻), por hidrólise, como mostrado na reação abaixo, realizada a 90,0°C e pH = 6,5:



A uréia ($K_b = 1,5 \times 10^{-14}$) tem boa solubilidade em água e velocidade de hidrólise controlável, sendo

rápida a 90,0°C, podendo ser interrompida por simples resfriamento da solução. Neste caso, há a formação de subprodutos além da hidroxiapatita que podem contaminar os cristais obtidos. Por isso, foi fundamental realizar uma boa lavagem destes cristais com água destilada durante a filtração para eliminar estas impurezas.

Durante a síntese da hidroxiapatita, não se utilizaram sais que contêm cloretos, pois a altas temperaturas (etapa de sinterização) o Cl⁻ é incorporado à rede cristalina como uma impureza, alterando a morfologia do pó e, consequentemente, suas propriedades mecânicas e químicas (Brown e Constantz, 1994).

Na caracterização do pó por espectrofotometria na região do infravermelho, verificou-se a presença de picos em 560 cm⁻¹ e 1037 cm⁻¹ (grupos PO₄³⁻) e 3573 cm⁻¹ (estiramento dos grupos OH⁻), confirmando a obtenção da estrutura característica da hidroxiapatita. A área superficial BET para o pó de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação convencional (método A) foi 51,435 sq. m g⁻¹ e para o método da precipitação homogênea (método B) foi 2,3247 sq. m g⁻¹. O diâmetro dos poros foi de 244,21 angstrons e de 147,65 angstrons para ambos os métodos estudados, respectivamente.

A curva analítica potenciométrica obtida para as medidas com o íon fosfato, utilizando-se o eletrodo preparado com hidroxiapatita pelos dois métodos, mostrou uma faixa linear de resposta entre 1,0 x 10⁻⁵ a 1,0 x 10⁻¹ mol L⁻¹. As curvas obtidas estão representadas nas Figuras 1 e 2.

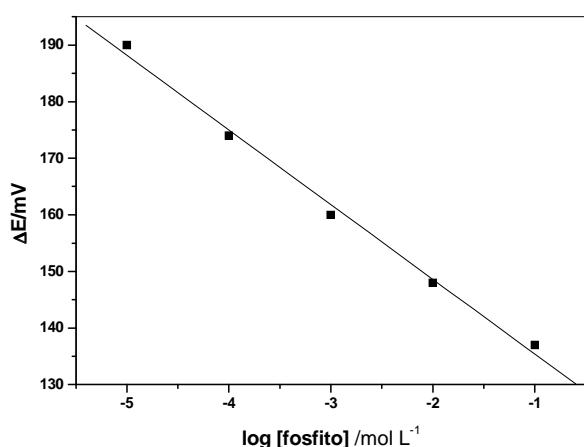


Figura 1. Resposta eletroquímica para o eletrodo de hidroxiapatita preparado pelo método A (convencional) em função da concentração de fosfato. Solução tampão acetato com pH = 4,75; temperatura de 25,0°C. Equação da reta: E (mV) = -13,2 log [fosfato] + 122,2. Coeficiente de correlação de 0,9970 para n = 5.

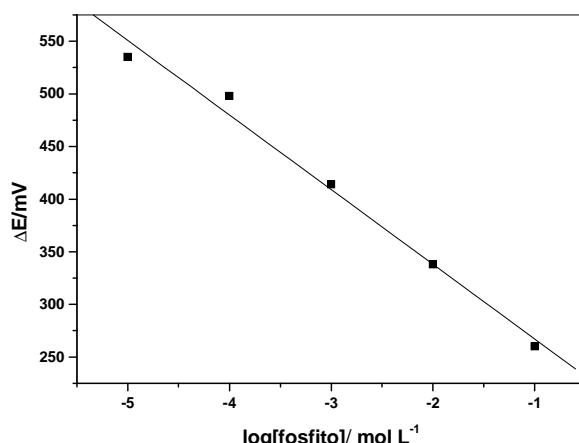


Figura 2. Resposta eletroquímica para o eletrodo de hidroxiapatita preparada pelo método B (precipitação homogênea) em função da concentração de fosfato. Solução tampão acetato com pH = 4,75; temperatura de 25,0°C. Equação da reta: E (mV) = -71 log [fosfato] + 196. Coeficiente de correlação de 0,9936 para n = 5.

Apesar da linearidade das curvas da resposta eletroquímica ser próxima para os eletrodos preparados, a sensibilidade do eletrodo de hidroxiapatita preparado pelo método B é maior, indicado pelo coeficiente angular das retas. O eletrodo preparado pelo método da precipitação homogênea (B) apresentou maior diferença de potencial medida no intervalo de concentração estudado, o que aumenta a relação sinal/ruído, propiciando medidas mais estáveis. O tempo médio de resposta deste eletrodo foi um pouco mais rápido (em média: 30 s) comparado com o eletrodo obtido pelo método convencional (em média: 40 s).

Este eletrodo apresentou boa estabilidade ao longo do tempo com variação no potencial de ± 1,0 mV, em solução de fosfato 1 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ e repetitividade das medidas com desvio-padrão relativo de 2% para cinco sequências de medidas realizadas na faixa de concentração linear para o fosfato. Estes são resultados importantes, pois não há na literatura sensores baseados em hidroxiapatita que apresentem resposta aos íons fosfato.

A Tabela 1 apresenta os coeficientes de seletividade calculados pelo método do potencial equivalente (matched-point). O erro foi calculado pelo desvio-padrão de cinco medidas em sequência.

Tabela 1. Coeficientes de seletividade para os eletrodos de hidroxiapatita.

Interferente	Coeficiente de Seletividade	
	Eletrodo A ¹	Eletrodo B ²
Fosfato	0,080 ± 0,003	0,074 ± 0,003
Alumínio	0,999 ± 0,050	0,509 ± 0,040
Chumbo	0,346 ± 0,045	0,128 ± 0,045

¹hidroxiapatita preparada pelo método convencional; ²hidroxiapatita preparada por precipitação homogênea.

O íon Al^{3+} interferiu significativamente nas medidas de fosfato, principalmente no eletrodo de hidroxiapatita obtida pelo método A (convencional) na qual a razão da resposta eletroquímica $\text{PO}_4^{3-}/\text{Al}^{3+}$ é 1:1. Já o eletrodo de hidroxiapatita obtida pelo método de precipitação homogênea sofre menos interferência dos íons estudados que o eletrodo obtido pelo método convencional.

Além do íon fosfato, os íons Al^{3+} e Pb^{2+} podem interferir nas medidas potenciométricas do eletrodo de hidroxiapatita ao íon fosfato. Neste caso, pode haver processo de troca iônica entre o interferente e os íons presentes na estrutura da hidroxiapatita, relacionada com o raio iônico e sua eletronegatividade. Íons com raios iônicos na faixa entre 0,9 e 1,3 angstrons substituem mais facilmente os íons cálcio na estrutura da hidroxiapatita, que pode ser o caso do íon Pb^{2+} (1,18 angstrons).

No caso do alumínio, provavelmente, há considerável interação entre este cátion e os íons fosfato presentes na estrutura da hidroxiapatita, com a formação do AlPO_4 hidratado (Freitas *et al.*, 2000). O fosfato tem estrutura e carga similares ao íon fosfato, resultando em um processo de interação com a hidroxiapatita de modo semelhante. Estudos anteriores que envolvem a determinação do coeficiente de seletividade para o eletrodo de hidroxiapatita nas medidas dos íons fosfato indicaram que estes três íons (Al^{3+} , Pb^{2+} e fosfato) apresentam forte interferência na resposta eletroquímica do eletrodo (Souza *et al.*, 2003). Contudo, em fertilizantes líquidos, a presença destes interferentes não é significativa.

Para eliminar possíveis interferências que possam estar presentes nos fertilizantes como íons Al^{3+} é possível adicionar fluoreto ou trietanolamina como mascarante ou para Pb^{2+} adicionar ditizona. Também é possível adicionar EDTA como complexante para estes íons e outros que, porventura, estejam presentes nas amostras com o intuito de mascará-los. Se houver fosfato presente nas amostras, é possível determiná-lo por espectrofotometria na região do visível, após reação com molibdato e ácido ascórbico. O fosfato não é detectado por este método.

O limite de detecção (LD) foi determinado pela equação: $\text{LD} = 3,3 \times s/S$ na qual s = estimativa do desvio-padrão da amostra tomado do coeficiente linear da equação da reta da resposta do eletrodo e S = coeficiente angular da resposta linear do eletrodo. Os limites de detecção foram $5,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para o eletrodo preparado pelo método convencional e $4,9 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para o eletrodo preparado pelo método da precipitação homogênea.

A exatidão do método potenciométrico, utilizando-se o eletrodo de hidroxiapatita, foi avaliada determinando-se fosfato em fertilizantes líquidos (amostra A e amostra B) e comparando-se com o método gravimétrico. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos. O erro foi calculado pelo desvio padrão de três medidas em sequência.

Tabela 2. Determinação de fosfato em fertilizantes líquidos pelo método proposto (eletrodo preparado pelo método da precipitação homogênea) e pelo método gravimétrico.

Amostras de fertilizantes ^a	Método potenciométrico	Método gravimétrico
A	$30,9 \pm 0,1$	$30,8 \pm 0,3$
B	$30,7 \pm 0,2$	$30,6 \pm 0,3$

Nota: resultados em triplicata para fosfato em fertilizantes líquidos em % m m⁻¹ P_2O_5 .

^afertilizantes líquidos tipo N-P-K com certificação do fabricante para P_2O_5 em 30% m m⁻¹.

Os resultados obtidos demonstraram que os valores médios obtidos pelo método potenciométrico não diferem estatisticamente dos obtidos com o método gravimétrico e os valores apresentados pelos fabricantes em nível de confiança de 95% (teste t). O método potenciométrico apresenta menor incerteza relativa quando comparado com o método gravimétrico.

Conclusão

Os resultados indicaram que a metodologia proposta, utilizando-se um eletrodo de hidroxiapatita, é atraente pela rapidez da análise e simplicidade, com a mesma confiabilidade de métodos tradicionalmente empregados para a determinação de fosfato em fertilizantes. Além disso, há a minimização do uso de reagentes e geração de resíduos químicos, colaborando assim com os princípios da Química Limpa. Verificou-se que os métodos de síntese também influenciam a resposta eletroquímica da hidroxiapatita, e afetam principalmente a sensibilidade do eletrodo, verificado pelo coeficiente angular da resposta linear dos eletrodos. O eletrodo de hidroxiapatita, preparado pelo método da uréia (método B), tem melhor sensibilidade aos íons fosfato e apresenta menor interferência que o eletrodo preparado pelo método convencional, com a mesma linearidade e tempo de resposta.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Prof. Dr. R. C. Faria e ao Técnico J. Gonzalez (DQ-UFSCar) pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho e de intrusão por Hg.

Referências

- ABDEL-FATTAH; W.I.; SELIM, M.M. Thermal behavior and structural variations of both chemically precipitated and biological hydroxyapatites. *Cer. Acta*, London, v. 3, n. 4, p. 65-68, 1991.
- ARENDS, J. et al. A calcium hydroxyapatite precipitated from an aqueous solution. *J. Cryst. Growth*, Amsterdam, v. 84, n. 3, p. 515-532, 1997.
- BROWN, P.W.; CONSTANTZ, B. *Hydroxyapatite and related materials*. Boca Raton: CRC Press, 1994.
- FREITAS, J.S. et al. Remoção de íons metálicos de soluções aquosas, por apatitas sintéticas, usando o método de troca iônica em coluna. *Eclet. Quim.*, Araraquara, v. 25, p. 19-29, 2000.
- GADZEKPO, V.P.Y.; CHRISTIAN, G. Determination of selectivity coefficients of ion-selective electrodes by a matched-potential method. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, v. 164, p. 279- 282, 1984.
- GOMES NETO, J.A. et al. Spectrophotometric determination of phosphite in fertilizers in a flow injection system with online sample preparation. *Lab. Rob. Autom.*, Malden, v. 12, p. 286-290, 2000.
- ITO, H.A. et al. Eletrodo modificado em filme de paládio para a determinação voltamétrica de fosfito. *Eclet. Quim.*, Araraquara, v. 27, p. 161-168, 2002.
- JEFFERY G.H. et al. *Vogel análise química quantitativa*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992.
- JARCHO, M. et al. Hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form. *J. Mater. Sci.*, Norwel, v. 11, n. 11, p. 2027-2035, 1976.
- KAWACHI, E.Y. et al. Interface potential of calcium phosphate in simulated body fluid. *Biomaterials*, Surrey, v. 19, n. 24, p. 2329-2333, 1998.
- MALAVOLTA, E. *Elementos de nutrição mineral de plantas*. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980.
- OSAKA, A. et al. Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, London, v. 2, n. 1, p. 51-55, 1991.
- PETRUCELLI, G.C. et al. Hydroxyapatite-based electrode: a new sensor for phosphate. *Anal. Commun.*, London, v. 33, p. 227-230, 1996.
- RIGO, E.C.S. *Efeito das condições de precipitação sobre as características físico-químicas da hidroxiapatita*. 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)-Universidade Federal de São Carlos, 1995.
- ROSA, A.L. et al. Efeito das condições de preparação e sinterização sobre a porosidade da hidroxiapatita. *Pesq. Odontol. Bras.*, São Paulo, v. 14, n. 3, p. 273-277, 2000.
- SOUZA, J.L. et al. Estudos da resposta eletroquímica da hidroxiapatita como sensor potenciométrico. In: ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Resumos do EAIC. Cascavel: Edunioeste, 2003. p. 46.
- UMEZAWA, Y. et al. Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: recommended methods for reporting K_{AB}^{pot} values. *Pure Applied Chem.*, London, v. 67, n. 3, p. 507-518, 1995.

Received on November 16, 2006.

Accepted on March 28, 2008.